

METHOD FOR MAKING POLYMERIC FOAMS

Patent number:	WO0119905	Also published as:
Publication date:	2001-03-22	 EP1088847 (A1)
Inventor:	DOURNEL PIERRE (BE)	
Applicant:	SOLVAY (BE); DOURNEL PIERRE (BE)	
Classification:		Cited documents:
- international:	C08J9/14; C08J9/00; (IPC1-7): C08J9/14	 US5869544
- european:	C08J9/14H2F; C08J9/14P	 EP0557533
Application number:	WO2000EP08652 20000905	 EP0742250
Priority number(s):	EP19990870184 19990910	 WO9634038

[Report a data error here](#)**Abstract of WO0119905**

The invention concerns a method for making a polymeric foam based on polymer which consists in using a swelling agent comprising 1,1-difluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane and optionally an additive.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 mars 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/19905 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: **C08J 9/14**

(74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société Anonyme), Dept. de la Propriété Intellectuelle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/EP00/08652

(22) Date de dépôt international:

5 septembre 2000 (05.09.2000)

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

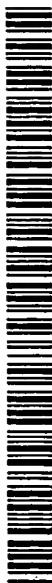
99870184.1 10 septembre 1999 (10.09.1999) EP

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *Avec rapport de recherche internationale.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



WO 01/19905 A1

(54) Title: METHOD FOR MAKING POLYMERIC FOAMS

(54) Titre: PROCEDE POUR LA FABRICATION DE MOUSSES POLYMERIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a polymeric foam based on polymer which consists in using a swelling agent comprising 1,1-difluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane and optionally an additive.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en oeuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.

Procédé pour la fabrication de mousses polymériques

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de mousses à base de polymère, mettant en œuvre un agent gonflant et éventuellement un adjuvant.

Dans un procédé de fabrication de mousses à base de polymère, le choix d'un agent gonflant est un problème présentant un intérêt technique important car les propriétés physiques de la mousse ou, lorsque la mousse est mise en œuvre, de l'objet fabriqué, notamment sa compressibilité, sa stabilité dimensionnelle, son hygroscopicité, sa conductibilité thermique, sa densité, sa structure cellulaire et ses propriétés de surface, dépendent de manière critique de la nature de l'agent gonflant. De plus l'agent gonflant doit être compatible avec le polymère dans les conditions de mise en œuvre. Il est, par exemple, souhaitable que l'agent gonflant soit soluble, le cas échéant, dans le polymère fondu.

On a utilisé des chlorocarbures tels que le chlorure de méthyle à titre d'agent gonflant. Ce dernier composé présente cependant une toxicité importante.

On a également utilisé des chlorofluorocarbures tels que le dichlorodifluorométhane (CFC-12) puis des hydrochlorofluorocarbures tels que par exemple les mélanges de HCFC-22 (chlorodifluorométhane) avec le HCFC-142b (1-chloro-1,1-difluoroéthane) à titre d'agent gonflant. Ces composés doivent être remplacés progressivement en raison de leur mise en cause dans le contexte de la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique. Le réchauffement atmosphérique est un autre problème écologique qui doit également être pris en compte.

Il a été proposé d'utiliser du dioxyde de carbone à titre d'agent gonflant unique. Les mousses ainsi produites présentent cependant une pauvre capacité d'isolation thermique, liée à une augmentation rapide de la conductibilité thermique avec le temps. De plus, ce composé cause des problèmes lors de la mise en œuvre, dus à sa pression de gaz élevée.

Pour le cas spécifique d'un procédé de fabrication de panneaux de mousse à base de polystyrène extrudé, la demande de brevet EP-A-543242 a proposé des agents gonflants contenant du 1,1-difluoroéthane et de l'éthanol

et/ou du dioxyde de carbone et/ou du butane. Ces agents gonflants présentent cependant des problèmes, notamment en ce qui concerne la conductibilité thermique des panneaux obtenus.

L'invention vise à mettre à disposition un procédé permettant d'obtenir 5 une mousse à base de polymères présentant des propriétés adéquates, notamment en ce qui concerne, le cas échéant, la conductibilité thermique des objets obtenus, tout en respectant les exigences écologiques et toxicologiques.

En conséquence, l'invention concerne un procédé pour la fabrication 10 d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane (HFC-152a), du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) et éventuellement un adjuvant.

Il a été trouvé, de manière surprenante, que le procédé selon l'invention 15 permet une mise en œuvre aisée de polymères pour obtenir des mousses à base de polymère présentant de bonnes propriétés physiques tout en respectant l'environnement.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant comprend souvent plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. De préférence, l'agent gonflant comprend plus de 80 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Un agent gonflant comprenant 20 plus de 90 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est tout particulièrement préféré.

Dans l'agent gonflant, le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est généralement supérieur à 1. Souvent le rapport est d'au moins 1,5. De préférence le rapport est de plus de 2. Un rapport d'au moins 2,3 est tout particulièrement préféré. Généralement, le rapport est d'au plus 9. Plus souvent, le rapport est d'au plus 5. Un rapport d'au plus 4 est préféré. Un rapport d'au plus 3,5 est tout particulièrement préféré.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant contient 30 éventuellement un adjuvant. L'adjuvant est, de préférence, sélectionné parmi les alcools et le dioxyde de carbone. Les alcools sont plus particulièrement préférés. Parmi les alcools sont utilisables, par exemple, les alcools aliphatiques présentant un point d'ébullition atmosphérique de 50 °C à 120 °C. Le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol sont préférés. 35 L'éthanol est tout particulièrement préféré. Le dioxyde de carbone est mis en œuvre, de préférence, à l'état liquide.

- 3 -

La teneur en adjuvant dans l'agent gonflant est généralement d'au plus 20 % en poids. Une teneur en adjuvant de moins de 10 % en poids convient bien. De préférence, la teneur en adjuvant est d'au plus 8 % en poids. Lorsque l'agent gonflant contient un adjuvant, la teneur en adjuvant est généralement d'au moins 0,1 % en poids. Plus souvent la teneur est d'au moins 0,5 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids.

5 Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant peut être constitué essentiellement de 1,1-difluoroéthane, de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement d'un adjuvant. L'agent gonflant peut également être constitué 10 de 1,1-difluoroéthane, de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement d'un adjuvant.

15 L'invention concerne aussi des compositions comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant, utilisables comme agent gonflant dans un procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère. Les adjuvants utilisables et préférés et les proportions et teneurs utilisables et préférées dans les compositions selon l'invention sont décrits plus haut dans le cadre de l'utilisation des compositions selon l'invention à titre d'agent gonflant dans le procédé selon l'invention.

20 Les techniques de fabrication de mousse à base de polymère mettant en oeuvre un agent gonflant sont connues. On préfère utiliser un procédé d'extrusion moussage dans lequel on met en oeuvre dans une extrudeuse un polymère fondu auquel on ajoute une quantité d'agent gonflant et on extrude le mélange de polymère et d'agent gonflant pour obtenir une mousse à base 25 du polymère.

La quantité d'agent gonflant est, généralement d'au plus 15 % en poids du polymère, de préférence d'au plus 10 % en poids. La quantité est généralement d'au moins 5 % en poids, de préférence d'au moins 7 % en poids.

30 Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour la fabrication de mousses à base de tout polymère connu pour donner des mousses tels que, par exemple, les polymères cités dans ULLMANN, Encyclopedia of Technical Chemistry, 5 ed., Vol. A 11, p. 435). Le procédé selon l'invention s'applique, de manière avantageuse, à la fabrication de mousses à base de polyoléfines ou 35 de mousses polyalcénylaromatiques. De manière préférée le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication de mousses à base de polystyrène, de

- 4 -

préférence à cellules fermées. De manière particulièrement préférée le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication de mousse à base de polystyrène par extrusion (XPS), en particulier pour faire des panneaux d'isolation thermique.

5 L'invention concerne donc aussi un panneau d'isolation thermique comprenant une mousse à base de polymère obtenu selon le procédé selon l'invention.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

10 Exemples 1-3

On a introduit du polystyrène dans une extrudeuse de type « tandem » et on a introduit, à une pression d'opération de 220-bar , 8,5 % en poids du polystyrène de l'agent gonflant. On a extrudé ce mélange pour obtenir un panneau d'isolation thermique. Ce dernier a été stocké à température ambiante pendant 90 jours et sa conductibilité thermique à 10 °C a été mesurée sur un appareil de mesure de conductibilité thermique de type FOX200 vendu par la société LASERCOMP. Le tableau ci-après montre les résultats obtenus mettant en œuvre différents agents gonflants conformément à l'invention. Les teneurs en HFC-152a, HFC-134a et éthanol dans l'agent gonflant sont exprimées en parts en poids:

20 Tableau 1

Exemple	HFC-152a/	HFC-134a	Ethanol	Densité apparente kg /m ³	Conductibilité thermique λ 10 °C 90 d mW/m.K
1	70	30	5	40	26,6
2	75	25	5	37	25,9
3	75	25	0	37	27,0

Toutes les mousse contenait plus de 90 % de cellules fermées.

Exemple 4

On a fabriqué par extrusion, conformément à la procédure des exemples 1 à 3, mettant en œuvre un agent gonflant constitué de 75 parts en poids de HFC-152a, 25 parts en poids de HFC-134a et 5 parts en poids d'éthanol, un panneau d'isolation thermique à base de polystyrène d'une épaisseur de 4 cm et d'une densité apparente de 36,9 kg/m³, présentant une teneur en cellules fermées de 99 %. Le panneau d'isolation a été stocké à température ambiante et sa

- 5 -

conductibilité thermique à 10 °C a été mesurée. Après 60 jours la conductibilité thermique était de 25,2 mW/m.K. Après 180 jours la conductibilité thermique était de 27,1 mW/m.K. Après 290 jours la conductibilité thermique était de 27,9 mW/m.K.

- 5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une mousse et un panneau d'isolation thermique avec une densité convenable et des bonnes propriétés quant à la conductibilité thermique. La conductibilité thermique de la mousse ou du panneau demeure à des valeurs tout à fait convenables même après une longue durée de stockage à température ambiante.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.
- 5 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est d'au moins 1,5.
- 10 3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est de plus de 2.
- 4 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent gonflant contient plus de 60 % en poids d'un mélange de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.
- 15 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'agent gonflant contient un alcool à titre d'adjuvant.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la mousse à base de polymère est une mousse à base de polyoléfines ou une mousse polyalcénylaromatique.
- 20 7 - Procédé selon la revendication 6 dans lequel la mousse à base de polymère est une mousse de polystyrène à cellules fermées.
- 8 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousses à base de polymère.
- 25 9 - Composition selon la revendication 8 comprenant un alcool et/ou le dioxyde de carbone à titre d'adjuvant.
- 10 - Composition selon la revendication 9 dans laquelle l'alcool est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol.

- 7 -

11 - Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est d'au moins 1,5.

12 - Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11,
5 contenant plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

13 - Panneau d'isolation thermique, comprenant une mousse à base de polymère obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 869 544 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) * example 2, essays n 12-17 * claims ----	1,4,6,8, 9,12,13
X	EP 0 557 533 A (DAIKIN IND LTD) 1 September 1993 (1993-09-01) page 11-12; examples IV-3,IV-8,IV-9 claims 1,15-18 ----	1-4,6,8, 11-13
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 November 1996 (1996-11-13) claims ----	1,4,8, 12,13
A	WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 October 1996 (1996-10-31) page 3, line 3-32 claims -----	9,10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

7 November 2000

14/11/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 00/08652

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5869544	A	09-02-1999	US	5863960 A		26-01-1999
EP 0557533	A	01-09-1993	WO	9305105 A		18-03-1993
EP 0742250	A	13-11-1996	DE	19541013 A		14-11-1996
			NO	961903 A		13-11-1996
			PL	314169 A		25-11-1996
WO 9634038	A	31-10-1996	CA	2216734 A		31-10-1996
			CA	2217007 A		31-10-1996
			EP	0822956 A		11-02-1998
			EP	0856027 A		05-08-1998
			JP	11504359 T		20-04-1999
			JP	11504362 T		20-04-1999
			NO	974942 A		24-10-1997
			WO	9634039 A		31-10-1996
			US	5679718 A		21-10-1997
			US	5674916 A		07-10-1997
			US	5863960 A		26-01-1999
			US	5854295 A		29-12-1998
			US	5780521 A		14-07-1998

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar Internationale No

PCT/EP 00/08652

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J9/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 869 544 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 février 1999 (1999-02-09) * exemple 2, essais n 12-17 * revendications ---	1,4,6,8, 9,12,13
X	EP 0 557 533 A (DAIKIN IND LTD) 1 septembre 1993 (1993-09-01) page 11-12; exemples IV-3,IV-8,IV-9 revendications 1,15-18 ---	1-4,6,8, 11-13
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 novembre 1996 (1996-11-13) revendications ---	1,4,8, 12,13
A	WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 octobre 1996 (1996-10-31) page 3, ligne 3-32 revendications -----	9,10

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Oudot, R

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...embres de familles de brevets

Demar Internationale No

PCT/EP 00/08652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 5869544 A	09-02-1999	US	5863960 A		26-01-1999
EP 0557533 A	01-09-1993	WO	9305105 A		18-03-1993
EP 0742250 A	13-11-1996	DE	19541013 A		14-11-1996
		NO	961903 A		13-11-1996
		PL	314169 A		25-11-1996
WO 9634038 A	31-10-1996	CA	2216734 A		31-10-1996
		CA	2217007 A		31-10-1996
		EP	0822956 A		11-02-1998
		EP	0856027 A		05-08-1998
		JP	11504359 T		20-04-1999
		JP	11504362 T		20-04-1999
		NO	974942 A		24-10-1997
		WO	9634039 A		31-10-1996
		US	5679718 A		21-10-1997
		US	5674916 A		07-10-1997
		US	5863960 A		26-01-1999
		US	5854295 A		29-12-1998
		US	5780521 A		14-07-1998

BEST AVAILABLE COPY